

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-055355

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int. Cl. H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 2002-211703 (71)Applicant : FUJI ELECTRIC HOLDINGS
CO LTD(22)Date of filing : 19.07.2002 (72)Inventor : KAWAGUCHI GOJI
KOBAYASHI MAKOTO
SAKURAI KENYA(54) COLOR CONVERSION FILTER, COLOR CONVERSION LAYER, AND COLOR CONVERSION
LIGHT EMITTING DEVICE USING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color conversion filter containing a high-concentration fluorescence conversion pigment, and having high color conversion efficiency without causing rapid degradation of the color conversion efficiency associated with use.

SOLUTION: This color conversion filter is characterized by comprising: a transparent substrate; and a color conversion layer disposed on the transparent substrate and containing a matrix resin, the fluorescence conversion pigment, and dendrimer. The fluorescence conversion pigment may be chemically bonded to the dendrimer, or may be included by the dendrimer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2003

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3613268

[Date of registration] 05. 11. 2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-55355

(P2004-55355A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/12

H 0 5 B 33/12

E

3 K 0 0 7

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-211703 (P2002-211703)

(22) 出願日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(71) 出願人 000005234

富士電機ホールディングス株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一

(74) 代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

(74) 代理人 100106998

弁理士 橋本 博一

(72) 発明者 川口 剛司

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 小林 誠

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

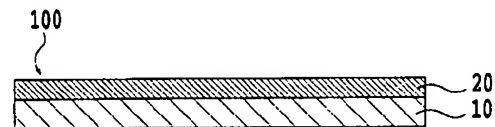
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色変換フィルタ、色変換層およびそれらを用いた色変換発光デバイス

(57) 【要約】

【課題】高濃度の蛍光変換色素を含有し、色変換効率が高く、かつ使用にともなう色変換効率の急激な低下を起こさない色変換フィルタの提供。

【解決手段】透明基板と、該透明基板上に配置され、マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、デンドリマーとを含む色変換層とを備えたことを特徴とする色変換フィルタ。蛍光変換色素は、デンドリマーと化学的に結合してもよいし、あるいはデンドリマーにより包接されてもよい。



【選択図】

図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板と、

該透明基板上に配置され、マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、 dendrimer とを含む色変換層と、

を備えたことを特徴とする色変換フィルタ。

【請求項 2】

前記蛍光変換色素と前記 dendrimer とは、共有結合を介して結合されていることを特徴とする請求項 1 に記載の色変換フィルタ。

【請求項 3】

前記 dendrimer が、前記蛍光変換色素を包接していることを特徴とする請求項 1 に記載の色変換フィルタ。

【請求項 4】

マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、 dendrimer とを含み、入射光を波長分布変換して出射することを特徴とする色変換層。

【請求項 5】

前記蛍光変換色素と前記 dendrimer とは、共有結合を介して結合されていることを特徴とする請求項 4 に記載の色変換層。

【請求項 6】

前記 dendrimer が、前記蛍光変換色素を包接していることを特徴とする請求項 4 に記載の色変換層。

【請求項 7】

発光部と、該発光部の発した光の波長分布変換を行う色変換部とを含む色変換発光デバイスにおいて、該色変換部が、マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、 dendrimer とを含むことを特徴とする色変換発光デバイス。

【請求項 8】

前記蛍光変換色素と前記 dendrimer とは、共有結合を介して結合されていることを特徴とする請求項 7 に記載の色変換発光デバイス。

【請求項 9】

前記 dendrimer が、前記蛍光変換色素を包接していることを特徴とする請求項 7 に記載の色変換発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高精細で、耐環境性および生産性に優れた多色表示を可能とする色変換フィルタに関する。詳細には、イメージセンサー、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、テレビ、ファクシミリ、オーディオ、ビデオ、カーナビゲーション、電気卓上計算機、電話機、携帯端末機ならびに産業用計測器等の表示用の色変換フィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報の多様化が急速に進んでいる。この中で、情報分野における表示デバイスは「美・軽・薄・優」が求められ、さらに低消費電力、高速応答化へ向けて活発な開発が進められている。特に、高精細なフルカラー表示デバイスの考案が広くなされている。

【0003】

液晶表示素子等に対して、視野角依存性および高速応答性などに優れた下記の特徴を有する、有機分子の薄膜積層構造を有し、印加電圧 10 V で、 1000 cd/m^2 以上の高輝度で発光する積層型有機エレクトロルミネセンス（以下、有機 EL と称する）素子が、Takahashi によって報告（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）されて以来、有機 EL 素子は実用化に向けての研究が活発に行われている。また、有機高分子材料を用いた同様の素子も活発に開発が進められている。

10

20

30

40

50

【0004】

有機EL素子は定電圧で高い電流密度が実現できるため、無機EL素子またはLEDと比較して高い発光輝度および発光効率が期待できる。また、表示素子としては、(1)高輝度および高コントラスト、(2)低電圧駆動と高い発光効率、(3)高解像度、(4)広視野角、(5)高応答速度、(6)微細化およびカラー化、(7)軽さおよび薄さ等の優れた特徴を有している。以上の点から、「美・軽・薄・優」なフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。

【0005】

車搭載用の緑色モノクロ有機ELディスプレイが、パイオニア社により1997年11月にすでに製品化されている。今後は、多様化する社会のニーズに応えるべく、長期安定性
10
および高速応答性を有し、多色表示または高精細なフルカラー表示が可能な有機多色ELディスプレイの実用化が急がれている。

【0006】

有機ELディスプレイのマルチカラー化またはフルカラー化の方法の1例は、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色の発光体をマトリクス状に分離配置し、それぞれ発光させる方法である。特開昭57-157487号公報、特開昭58-147989号公報、および特開平3-214593号公報などを参照されたい。有機EL素子を用いてカラー化する場合、RGBの3種の発光材料をマトリクス上に高精細に配置しなくてはならないため、技術的に困難であり、および安価で製造することができない。加えて、3種の発光材料の寿命(輝度変化特性)がそれぞれ異なるために、長期間にわたる使用により色度がず
20
れてしまうなどの欠点を有する。

【0007】

また、白色で発光するバックライトにカラーフィルタを用い、3原色を透過させる方法(特開平1-315988号公報、特開平2-273496号公報、特開平3-194885号公報等)が知られているが、高輝度のRGB光を得るために必要な長寿命かつ高輝度の白色発光の有機EL発光素子は、未だ得られていない。

【0008】

あるいはまた、発光体の発光を平面的に分離配置した蛍光体に吸収させ、それぞれの蛍光体から多色の蛍光を発光させる方法(特開平3-152897号公報等)も知られている。ここで、蛍光体を用いて、ある発光体から多色の蛍光を発光させる方法は、CRT、プラズマディスプレイらの応用に実績を有している。
30

【0009】

また、近年では有機EL素子の発光域の光を吸収し、波長分布変換を行って可視光域の蛍光を発光する蛍光材料をフィルタに用いる色変換方式(特開平3-152897号公報、特開平5-258860号公報等)が開示されている。有機EL素子の発光色は白色に限定されないため、より輝度の高い有機EL素子を光源に適用することができ、青色発光の有機EL素子を用いた色変換方式(特開平3-152897号公報、特開平8-286033号公報、特開平9-208944号公報等)においては、青色光を緑色光および赤色光に波長変換している。このような蛍光色素を含む蛍光色素変換膜を高精細にパターンングすれば、発光体の近紫外光ないし可視光のような弱いエネルギー線を用いても、フルカラーの発光型ディスプレイを構築できる。
40

【0010】

カラーディスプレイとしての実用上の重要課題は、精細なカラー表示機能、色再現性を含めた長期的な安定性を有することに加えて、高い色変換効率を有する色変換フィルタを提供することである。

【0011】

色変換効率の向上に関して、各所で活発な研究が行われており、例えば、特開2000-103795号公報に記載されるように、かま高い置換基を導入したローダミン誘導体を用いて、赤色への変換効率を向上させることが検討されている。

【0012】

10

20

30

40

【発明が解決しようとする課題】

色変換フィルタの色変換効率を向上させる上での主な問題点は、蛍光変換色素の含有量を大きくできないことである。蛍光変換色素の含有量を多くすると、いわゆる濃度消光によりその変換効率が急激に低下することが知られている。さらには、高濃度においては励起状態の蛍光変換色素が蛍光を放射して基底状態に戻るのではなく、該色素の分解を起こすという経路が知られている。したがって、高濃度の蛍光変換色素を用いる場合、初期段階で効率の最適化を行っても、使用するにつれて急激に色変換効率が低下してしまう。

【0013】

したがって、本発明においては、含有量を大きくしても色変換効率が高く、かつ分解の起こらない色変換フィルタ用蛍光変換色素を提供すること、もしくは蛍光変換色素の色変換効率の低下および分解を抑制する構造を有する色変換層を提供することを目的とする。また、低含有量においても効率の高い色変換フィルタ用蛍光変換色素を提供することまた、本発明の目的である。

【0014】**【課題を解決するための手段】**

本発明の色変換フィルタは、透明基板と、該透明基板上に配置され、マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、デンドリマーとを含む色変換層とを備えたことを特徴とする。ここで、前記蛍光変換色素と前記デンドリマーとは、共有結合を介して化学的に結合していてもよい。あるいはまた、前記デンドリマーが、前記蛍光変換色素を包接していてもよい。

【0015】

本発明の色変換層は、マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、デンドリマーとを含む色変換層とを備え、入射光を波長分布変換して出射することを特徴とする。ここで、前記蛍光変換色素と前記デンドリマーとは、共有結合を介して化学的に結合していてもよい。あるいはまた、前記デンドリマーが、前記蛍光変換色素を包接していてもよい。

【0016】

本発明の色変換発光デバイスは、発光部と、該発光部の発した光の波長分布変換を行う色変換部とを含む色変換発光デバイスにおいて、該色変換部が、マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、デンドリマーとを含むことを特徴とする。ここで、前記蛍光変換色素と前記デンドリマーとは、共有結合を介して化学的に結合していてもよい。あるいはまた、前記デンドリマーが、前記蛍光変換色素を包接していてもよい。

【0017】**【発明の実施の形態】**

本発明の色変換フィルタ基板の一例を、図1に示す。図1において、透明基板10上に色変換層20が形成されている。

【0018】

本発明の色変換フィルタに用いられる透明基板10は、光源の発光、または色変換層20によって変換された光のいずれかに対して透明であることが必要である。また、透明基板10は、色変換層20および他の必要に応じて設けられる層（後述）の形成に用いられる条件（溶媒、温度等）に耐えるものであるべきであり、さらに寸法安定性に優れていることが好ましい。透明基板10の材料として好ましいものは、ガラス、ならびにポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂を含む。ホウケイ酸ガラスまたは青板ガラス等が特に好ましいものである。

【0019】

本発明の色変換層20は、マトリクス樹脂と、蛍光変換色素と、デンドリマーとを含む。以下、それぞれの材料について説明する。

【0020】

本発明の蛍光変換色素は、光源から発せられる近紫外領域ないし可視領域の光を吸収して波長分布変換を行い、異なる波長の可視光を蛍光として発光するものである。特に青色ないし青緑色領域の光を吸収することが好ましい。例えば、青色ないし青緑色の光を吸収して赤色領域の蛍光を発する色素、青色ないし青緑色の光を吸収して緑色領域の蛍光を発す

10

20

30

40

50

る色素、または近紫外領域ないし可視領域の光を吸収して青色の蛍光を発する色素などを、用いることができる蛍光変換色素として挙げることができる。

【0021】

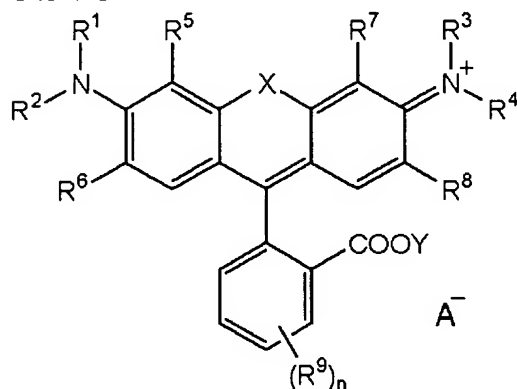
青色ないし青緑色領域の光を発光する光源を用いて、該光源からの光を単なる赤色フィルタに通して赤色領域の光を得ようとする、元々赤色領域の波長の光が少ないために極めて暗い出力光になってしまう。しかしながら、青色ないし青緑色の光を吸収する蛍光変換色素によって赤色領域の光に変換することにより、十分な強度を有する赤色領域の光の出力が可能となる。緑色についても同様である。また、青色に関しては、より短波長の青色光を吸収して、より長波長の好ましい色相を有する別の青色光に変換するために蛍光変換色素を用いてもよい。あるいはまた、紫外域の光を吸収して青色光に変換する蛍光変換色素を用いることも可能である。また、それぞれの色において、外光の入射による視認性の低下を防止する観点から、励起波長と蛍光波長との差の大きな蛍光変換色素を単独で用いることが好ましい。もちろん、出力光の波長および色相を調整することを目的として、2種以上の蛍光変換色素を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

光源から発せられる青色から青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、例えばローダミンB、ローダミン6G、ローダミン3B、ローダミン101、ローダミン110、スルホローダミン、ペーシックバイオレット11、ペーシックレッド2などのローダミン系色素、シアニン系色素、1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ビリジニウムパークロレート(ビリジン1)などのビリジン系色素、あるいはオキサジン系色素などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。本発明に好ましく用いることができるローダミン系色素は、以下の一般式を有するものである。

【0023】

【化1】



【0024】

式中、 $R^1 \sim R^9$ および Y は、それぞれ独立に H、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のシクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルケニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のハロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシアルキル基、および $C_1 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基から成る群から選択され、および R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 、または R^4 と R^8 とが一緒になって5または6員環を形成してもよく；XはOまたはSであり；AはF、Br、I、 ClO_4 、 BF_4 、 $1/2 (\Sigma n Cl_n)$ から成る群から選択され；nは0~4の整数である。ここで、上記色素がデンドリマーと化学的に結合する場合には、YがHであるか、あるいは $R^1 \sim R^9$ の少なくとも1つが、ハロゲン、OH、 NH_2 、またはCOOHで置換されていることが好ましい。

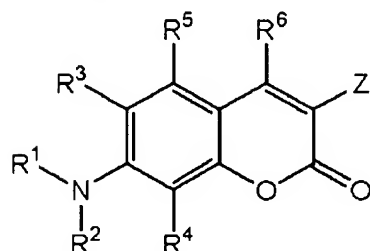
【0025】

光源から発せられる青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、例えば3-(2'-ベンゾチアソリル)-7-ジエチルアミノクマリン

(クマリン6)、3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノ-クマリン(クマリン7)、3-(2'-N-メチルベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノ-クマリン(クマリン30)、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジン(9,9a,1-9b)クマリン(クマリン153)などのクマリン系色素、あるいはクマリン系色素系染料であるペーシックイエロー51、さらにはソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116などのナフタルイミド系色素などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。本発明に好ましく用いることができるクマリン系色素は、以下の一般式を有するものである。

【0026】

【化2】

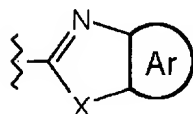


【0027】

式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立にH、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のシクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルケニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のハロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシアルキル基、および $C_1 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基から成る群から選択され、および R^1 と R^3 、 R^2 と R^4 および/または R^5 と R^6 とが一緒になって5または6員環を形成してもよく； n は0~4の整数であり； X は、H、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のシクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルケニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のハロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、および以下の式を有する複素環からなる群から選択され、

【0028】

【化3】



【0029】

X はO、 NR^7 またはSであり； R^7 は、H、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のシクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルケニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルキニル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のハロアルキル基、 $C_1 \sim C_{30}$ のアルコキシアルキル基、および $C_1 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基から成る群から選択され； Ar は置換または無置換のベンゼン環およびナフタレン環から成る群から選択される。ここで、上記色素がデンドリマーと化学的に結合する場合には、 $R^1 \sim R^7$ の少なくとも1つが、ハロゲン、OH、 NH_2 、またはCOOHで置換されていることが好ましい。

【0030】

光源から発せられる近紫外ないし可視領域の光を吸収して、青色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、例えばクマリン466、クマリン47、クマリン2、およびクマリン102などのクマリン系色素が挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。

【0031】

本発明におけるデンドリマーは、Y字状の分岐を形成するモノマーが順次結合して形成される樹枝状分子を意味する。本発明の色変換層に用いることができるデンドリマーは、蛍

10

20

30

40

50

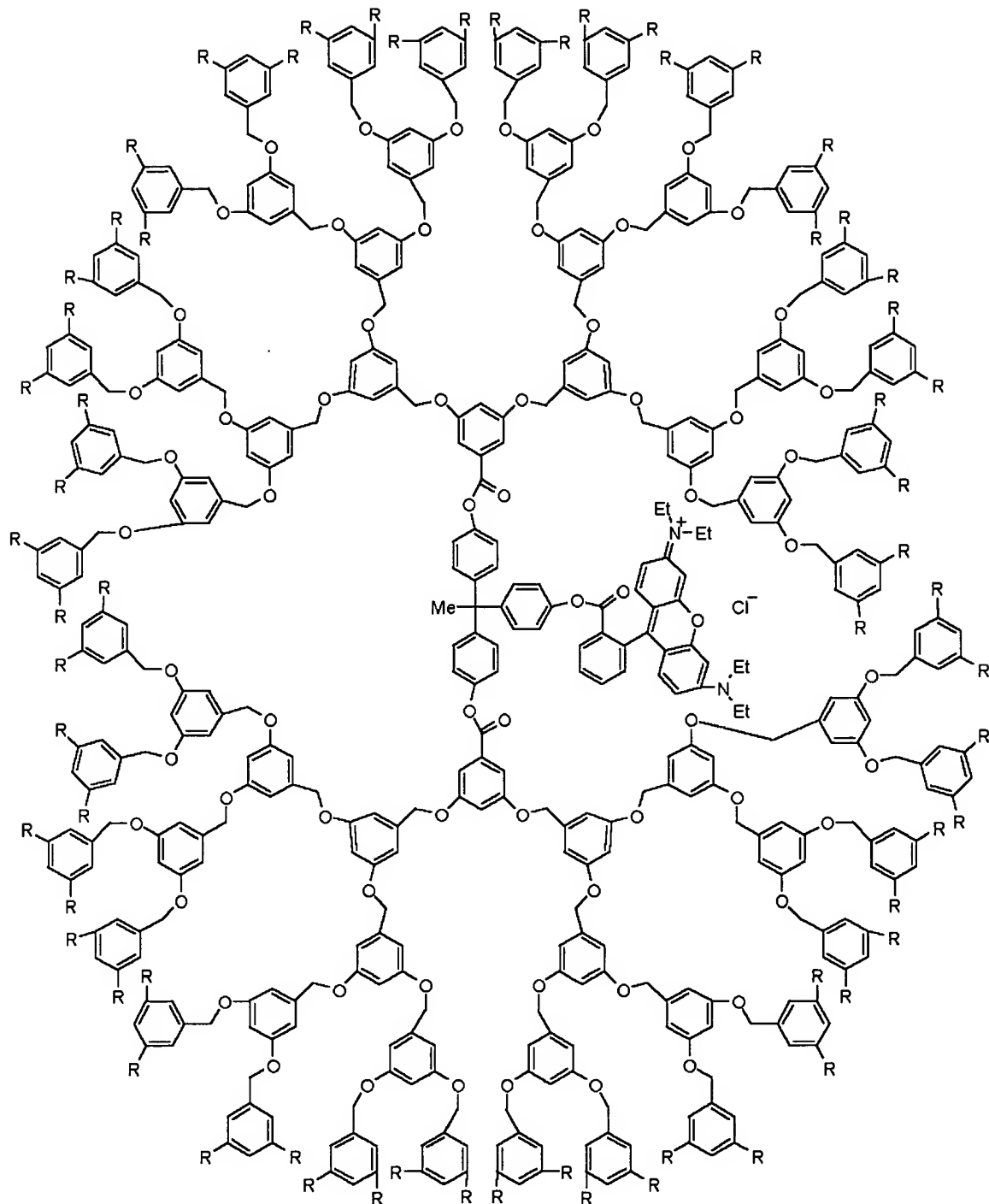
光変換色素を包接するかあるいはそれと化学的に結合して、色変換層中での蛍光変換色素同士の相互作用を抑制することが可能であることを条件として、任意の構造を有するものであってもよい。好ましくは、第4～第6世代のデンドリマーを用いることにより、蛍光変換色素を包接して蛍光変換色素同士の相互作用を抑制することが可能となる。

【0032】

本発明の蛍光変換色素とデンドリマーとが化学的に結合して、蛍光変換色素-デンドリマー結合体を形成してもよい。この場合には、蛍光変換色素とデンドリマーとが共有結合を介して結合することが好ましい。その一例として、ローダミンBと共有結合するためのコアとして1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンと、モノマーとして1, 3-ジヒドロキシベンジルアルコールを用いて形成された樹枝状部とを用いて形成される第5世代のデンドリマーと、ローダミンBとが共有結合で結合した蛍光変換色素-デンドリマー結合体を式(1)に示す(式中、Rはメトキシ基である)。

【0033】

【化4】



(1)

【 0 0 3 4 】

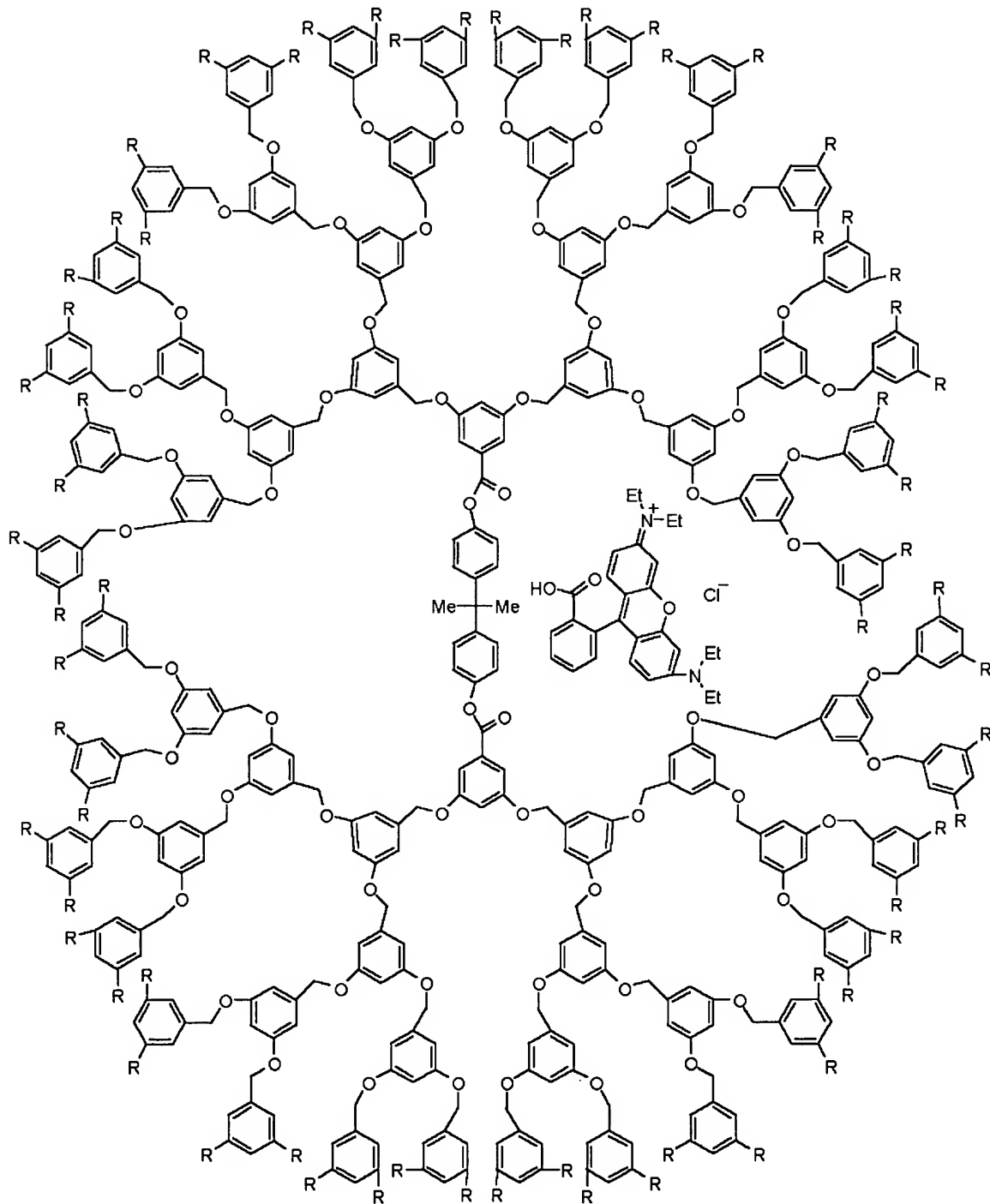
上記のような蛍光変換色素－デンドリマー結合体は、当該技術に知られている任意の方法を用いて形成してもよい。例えば、デンドリマーの核となる成分と蛍光変換色素とを結合させたものに対して、別途合成したデンドリマーの樹枝状部を結合させてもよい。あるいはまた、デンドリマーの核となる成分と蛍光変換色素を結合させ、その後、樹枝状部を成長させてデンドリマー構造を形成してもよい。このように蛍光変換色素－デンドリマー結合体を形成する場合、その発色部位から離隔され、その蛍光特性に影響を及ぼさない部位にアルコール、アミン、カルボン酸、エステルなどの官能基を有する蛍光変換色素を用いることが、特に好ましい。また、前述の官能基を複数個有する蛍光変換色素を用いる場合、蛍光変換色素そのものをデンドリマーのコアとして用いてもよい。

【 0 0 3 5 】

あるいはまた、本発明の色変換層は、蛍光変換色素の周囲がデンドリマー分子の樹脂状部によって取り囲まれた、いわゆる包接状態にある蛍光変換色素-デンドリマー包接体を含んでもよい。蛍光変換色素-デンドリマー包接体は、蛍光変換色素とデンドリマーとを高濃度で含む溶液を形成することにより得られる。その一例として、モノマーとして1, 3-ジヒドロキシベンジルアルコールを用いて形成された樹枝状部を、コアであるビスフェノール A と結合させた第5世代のデンドリマーによって包接されているローダミン B を以下に示す(式中、R はメトキシ基である)。

【0036】

【化5】



(2)

【0037】

本発明において、用いられるマトリクス樹脂1g当たり2マイクロモル以上、好ましくは

10

20

30

40

50

6～20マイクロモル、より好ましくは10～14マイクロモルの蛍光変換色素を用いることが好ましい。また、蛍光変換色素1モル当たり1モルのデンドリマーを用いることが好ましい。マトリクス樹脂1モル当たり0.5マイクロモルを超えるような高濃度の蛍光変換色素を用いる場合、デンドリマーが存在しない状態では濃度消光および駆動に伴う急激な劣化が進行するが、デンドリマーが存在する場合には、デンドリマーが蛍光変換色素間の相互作用を抑制し、濃度消光および劣化を起こすことなく高効率で色変換を行うことが可能となる。

【0038】

また、デンドリマーに結合したポルフィリンにおいて、該デンドリマーの樹枝状部が光を吸収した際に、吸収したエネルギーがポルフィリンへと分子内一重項エネルギー移動し、ポルフィリンから蛍光が発せられることが報告されている（化学と工業、53（2）、164（2000））。本発明の式（1）および（2）に示される蛍光変換色素-デンドリマー結合体または包接体においても、適当な樹枝状部を用いれば、この効果を発揮することが可能である。例えば、365nm付近の近紫外域を含む光源を用いる場合、樹枝状部に芳香族環（好ましくはベンゼン環）を有するデンドリマーを用いれば、デンドリマー樹枝状部が近紫外線を吸収して、一重項エネルギー移動により結合または包接した蛍光変換色素を励起することが可能である。この場合には、蛍光変換色素自身が吸収する波長の光に併せて、デンドリマー樹枝状部が吸収する波長の光をも利用することができ、色変換効率の向上を期待できる。

【0039】

本発明のマトリクス樹脂は、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂およびこれらの樹脂混合物などを含む。

【0040】

あるいはまた、色変換層20をパターニングする必要がある場合には、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂（レジスト）を用いることができる。この場合、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂（レジスト）の硬化物がマトリクス樹脂として機能する。また、色変換層のパターニングを行うために、該光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂は、未露光の状態において有機溶媒またはアルカリ溶液に可溶性であることが望ましい。

【0041】

用いることができる光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂（レジスト）は、具体的には、（1）アクリル基やメタクリル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと、光または熱重合開始剤とからなる組成物、（2）ポリビニル桂皮酸エステルと増感剤とからなる組成物、（3）鎖状または環状オレフィンとビスアジドとからなる組成物（ナイトレンが発生して、オレフィンを架橋させる）、および（4）エポキシ基を有するモノマーと酸発生剤とからなる組成物などを含む。特に、（1）のアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと光または熱重合開始剤とからなる組成物を用いることが好ましい。なぜなら、該組成物は高精細なパターニングが可能であり、および重合して硬化した後には耐溶剤性、耐熱性等の信頼性が高いからである。

【0042】

本発明で用いることができる光重合開始剤、増感剤および酸発生剤は、含まれる蛍光変換色素が吸収しない波長の光によって重合を開始させるものであることが好ましい。本発明の蛍光変換フィルタ層において、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂中の樹脂自身が光または熱により重合することが可能である場合には、光重合開始剤および熱重合開始剤を添加しないことも可能である。

【0043】

本発明の色変換層20は、マトリクス樹脂、蛍光変換色素、およびデンドリマーを含む溶液を調製し、それをスピンコート、ディップコート、ロールコート、スクリーン印刷など当該技術に知られている方法を用いて透明基板上に該溶液を塗布し、乾燥することにより形成される。前述のように、蛍光変換色素とデンドリマーとが化学的に結合して蛍光変換

10

20

30

40

50

色素-デンドリマー結合体を形成していてもよい。あるいはまた、溶液調製時に蛍光変換色素およびデンドリマーを高濃度で混合することにより、蛍光変換色素-デンドリマー包接体を容易に調製することができる。

【0044】

あるいはまた、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂、蛍光変換色素およびデンドリマーを含む溶液を調製し、該溶液を透明基板上に塗布し、引き続いて露光、パターニングを行うことにより、パターンを有して配設された色変換層20を形成することができる。該パターニングは、未露光部分の樹脂を溶解または分散させる有機溶媒またはアルカリ溶液を用いて、未露光部分の樹脂を除去するなどの慣用の方法によって実施することができる。

【0045】

本発明の色変換層20は、5 μm 以上、好ましくは8~15 μm の膜厚を有する。このような膜厚を有することにより、所望の強度の色変換された出力光を得ることが可能となる。

【0046】

本発明において、透明基板10上に単一または複数種の色変換層20を形成してもよい。複数種の色変換層20を形成する場合には、ある区域のみにそれ以外の区域とは別の色変換層を設けて、いわゆるエリアカラー表示用色変換フィルタを行ってもよい。また、赤(R)、緑(G)、青(B)の色変換層を1組として、それらの組を透明基板10上に整列させて配設することによりディスプレイ用の色変換フィルタを形成してもよい。あるいは、模様、サイン、文字、マークなどに従って複数種の色変換層を配設して、それらを表示するようにしてもよい。あるいはまた、微小の区域に分割された適当な面積比で配設される2種の色変換層を用いて、単独の色変換層では達成できない単一色を示すようにしてもよい。

【0047】

図2に、本発明のディスプレイ用色変換フィルタ110の一例を示した。この色変換フィルタ110は、図2においては、透明基板10の上に、赤(R)、緑(G)、青(B)のカラーフィルタ層30R、30G、30Bが設けられている。これらのカラーフィルタ層は、色変換層により変換された光の色相または色純度を最適化するために、必要に応じて設けられるものである。各色のカラーフィルタ層の上に赤、緑、青の色変換層20R、20Gおよび20Bが設けられており、光源からの光は、色変換層20、カラーフィルタ層30、透明基板10の順に通過して外部に取り出される。また、黒色のブラックマスク40を各色の間に配設してコントラストの向上を図ってもよい。また、図2では、RGB各色の色変換層を設けた場合を示したが、青色から青緑色の光を放出する光源を用いる場合には、青色に関して色変換層を用いずに、カラーフィルタ層のみを用いてもよい。さらに、該光源の発光が緑色領域の光を十分に含むならば、該素子からの光を単に緑色フィルタのみを通して出力してもよい。

【0048】

色変換層およびカラーフィルタ層の所望されるパターンは、使用される用途に依存する。赤、緑および青の矩形または円形の区域を1組として、それを透明基板全面に作製してもよい。あるいはまた、赤、緑および青の平行するストライプ（所望される幅を有し、透明基板10の長さに対応する長さを有する区域）を1組とし、それを透明基板全面に作製してもよい。特定の色変換層を、他の色の色変換層よりも多く（数的および面積的に）配置することもできる。

【0049】

本発明の色変換発光デバイスは、発光部（光源）と色変換部とを有する。色変換部としては、前述の色変換フィルタまたは色変換層を用いることができる。発光部としては、近紫外から可視域、好ましくは青色から青緑色の光を発する任意の光源を用いることができる。そのような光源の例は、EL発光素子、フラスマ発光素子、冷陰極管、放電灯（高圧なれいし超高圧水銀灯）、発光ダイオード（LED）などを含む。色変換部として図1に示される色変換フィルタ100を用いる場合、発光部は、色変換層20の側に配置されても、

10

20

30

40

50

透明基板 10 の側に配置されてもよい。色変換部として図 2 に示されるカラーフィルタ層 30 を有する色変換フィルタ 110 を用いる場合、発光部は、色変換層 20 の側に配置される。あるいはまた、色変換部として色変換層そのものを使用する場合、該色変換層を光源の表面に直接積層してもよい。

【0050】

本発明の色変換発光デバイスの一例として、色変換フィルタの貼り合わせによって形成されるトップエミッション方式の有機 EL ディスプレイを図 3 に示す。スイッチング素子として TFT 52 があらかじめ形成されている基板 50 の上に、平坦化層 54、下部電極 56、有機発光層 58、上部電極 60 およびパッシベーション層 62 からなる有機 EL 素子が形成される。有機 EL 素子を形成する各層は、当該技術において知られている材料および方法を用いて形成することができる。一方、透明基板 10 の上に、青色、緑色および赤色のカラーフィルタ層 30B、30G および 30R と、デンドリマーを含む青色、緑色および赤色変換層 20B、20G、20R とが形成されている。また、各色変換層の間にはブラックマスク 40 が形成されている。次に有機 EL 素子と色変換フィルタとを、それらの間に充填剤層 64 を形成しながら位置合わせをして貼り合わせ、最後に周辺部分を外周封止層（接着剤）66 を用いて封止して、有機 EL ディスプレイが得られる。

【0051】

前述の有機発光層 58 は、近紫外から可視領域の光、好ましくは青色から青緑色領域の光を発する。その発光が色変換フィルタ層に入射して、所望される色を有する可視光へと波長分布変換される。有機発光層 58 は、少なくとも有機 EL 発光層を含み、必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、および／または電子注入層を介在させた構造を有する。具体的には、下記のような層構成からなるものが採用される。

(1) 有機 EL 発光層

(2) 正孔注入層／有機 EL 発光層

(3) 有機 EL 発光層／電子注入層

(4) 正孔注入層／有機 EL 発光層／電子注入層

(5) 正孔注入層／正孔輸送層／有機 EL 発光層／電子注入層

(上記において、陽極は有機 EL 発光層または正孔注入層に接続され、陰極は有機 EL 発光層または電子注入層に接続される)

【0052】

上記各層の材料としては、公知のものが使用される。青色から青緑色の発光を得るためには、有機 EL 発光層中に、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリジン系化合物などが好ましく使用される。

【0053】

【実施例】

(実施例 1)

フロビレングリコールモノエチルアセテート (PGEMA) 溶媒 1 g 中に、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 1 g および式 (1) のローダミン B-デンドリマー結合体 97 mg (5.0 m g (10 マイクロモル) のローダミン B を含有する) を溶解させた。この溶液を、コーニングガラス (50 × 50 × 1.0 mm) 上にスピンコート法にて塗布して、膜厚 10 μm の色変換層を有する色変換フィルタを得た。

【0054】

(実施例 2)

式 (1) のローダミン B-デンドリマー結合体 97 mg に代えて、式 (2) のデンドリマー部分 92 mg (10 マイクロモル)、および 5.0 m g (10 マイクロモル) のローダミン B を用いたことを除いて、実施例 1 を繰り返して色変換フィルタを得た。

【0055】

(実施例 3)

式 (1) のローダミン B-デンドリマー結合体 19 mg (1.0 m g (2 マイクロモル))

10

20

30

40

50

のローダミンBを含有する)を用いたことを除いて、実施例1を繰り返して色変換フィルタを得た。

【0056】

(比較例1)

式(1)のローダミンB-デンドリマー結合体97m μ に代えて、5.0m μ (10マイクロモル)のローダミンBを用いたことを除いて、実施例1を繰り返して色変換フィルタを得た。

【0057】

(比較例2)

式(1)のローダミンB-デンドリマー結合体97m μ に代えて、1.0m μ (2マイクロモル)のローダミンBを用いたことを除いて、実施例1を繰り返して色変換フィルタを得た。

【0058】

(評価)

各実施例および比較例にて、それぞれ3つのサンプルを作製して評価を行った。色変換フィルタの色変換層側に光源を配置して、波長450nm~510nmの光を照射した。ここで、色変換フィルタを通して出射した光の波長610nmの赤色成分の強度を測定した。実施例1における赤色成分強度を100とした相対値の評価結果を、初期強度として表1にまとめた。

【0059】

次に、上記光源を用いて1000時間の連続照射を行った後に、波長610nmの赤色成分の強度を再度測定した。それぞれの実施例における連続照射前の赤色成分強度を100とした相対値の評価結果を、耐久性として表1にまとめた。

【0060】

【表1】

	色素含有量 (マトリクス樹脂1g当たりのマイクロモル数)	初期強度	1000時間 連続照射後の 強度
実施例1	5	100	90
実施例2	5	95	84
比較例1	5	75	40
実施例3	2	90	84
比較例2	2	85	48

【0061】

表1中、実施例1、実施例2および比較例1は、比較的高濃度のローダミンBを含有する色変換フィルタの比較である。デンドリマーを含まない比較例1において、初期強度が大きく低下しているのに対して、蛍光変換色素-デンドリマー結合体を含む実施例1、ならびに蛍光変換色素-デンドリマー包接体を含む実施例2においては、高濃度にもかかわらず色変換効率が高く、濃度消光が発生していないことが分かる。また、実施例1および実施例2に比較して、比較例1の耐久性は著しく劣悪である。この結果は、デンドリマーを用いることにより、高濃度条件下の蛍光変換色素同士の相互作用を効率的に抑制し、色素の分解を防止することが可能であることを示すものである。

【0062】

一方、実施例3および比較例2は、比較的低濃度のローダミンBを含有する色変換フィルタの比較である。本発明の蛍光変換色素-デンドリマー結合体を含む実施例3は、初期においてデンドリマーを含まない比較例2とほぼ同等の変換効率を示し、かつ比較例2よりも優れた耐久性を示した。この結果は、デンドリマーによる蛍光変換色素同士の相互作用の抑制によると考えられる。

【0063】

【発明の効果】

以上のように、デンドリマーと化学的に結合した蛍光変換色素またはデンドリマーに包接された蛍光変換色素を用いることにより、濃度消光による変換効率の低下ならびに高濃度時の分解を起こすことなく、蛍光変換色素の含有量を増大させた色変換層を実現することができた。得られた色変換層は、優れた変換効率および耐久性を有した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色変換フィルタを示す概略断面図である。

【図2】本発明のディスプレイ用色変換フィルタの概略断面図である。

【図3】本発明の色変換を用いた有機多色ELディスプレイの概略断面図である。

【符号の説明】

10	透明基板	
20 (R, G, B)	色変換層 (赤色、緑色、青色)	
30 (R, G, B)	カラーフィルタ層 (赤色、緑色、青色)	20
40	ブラックマスク	
50	基板	
52	TFT	
54	平坦化層	
56	下部電極	
58	有機発光層	
60	上部電極	
62	パッシベーション層	
64	充填剤層	
66	外周封止層	30
100	色変換フィルタ	
110	カラーフィルタ層を有する色変換フィルタ	

フロントページの続き

(72)発明者 桜井 建弥

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 BB06 DB03